

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-317803

(43)Date of publication of application : 07.11.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

C07C 25/13

H01M 4/02

H01M 4/38

H01M 4/48

H01M 4/58

(21)Application number : 2003-041853

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 19.02.2003

(72)Inventor : SASAKI YUKIO  
TAKEHARA MASAHIRO  
UE MAKOTO

(30)Priority

Priority number : 2002043703

Priority date : 20.02.2002

Priority country : JP

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION, AND LITHIUM SECONDARY CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary cell with high energy density having high discharging efficiency, excellent capacity keeping property, excellent cell characteristics, and safety at wide range of temperature, and to provide nonaqueous electrolytic solution used for the same.

SOLUTION: The nonaqueous electrolytic solution, containing lithium salt dissolved in nonaqueous electrolytic solvent, contains a compound shown in formula (1).



(1)

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.10.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

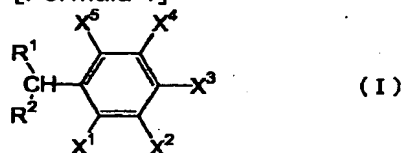
3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous electrolyte to which lithium salt is the nonaqueous electrolyte which it comes to dissolve in a non-aqueous solvent, and a non-aqueous solvent is characterized by containing the fluorine-containing organic compound expressed with the following (I) type.

## [Formula 1]

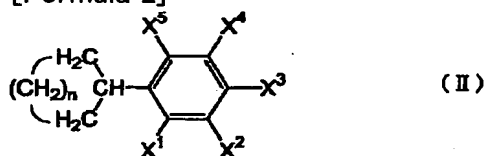


(X1-X5 express independently a hydrogen atom or a fluorine atom among a formula, respectively, and R1 and R2 form the ring which may express the alkyl group which may have the substituent independently, respectively, or may join together mutually, and may have the substituent.)

However, the compound expressed with the (I) type shall contain at least one fluorine atom.

[Claim 2] The nonaqueous electrolyte according to claim 1 characterized by a fluorine-containing organic compound being what expressed with the following (II) type.

## [Formula 2]



(X1-X5 are synonymous with the above among a formula, and n expresses the integer of 2-10.) However, the substituent may combine with the cycloalkane ring. Moreover, at least one of the hydrogen atoms of the benzene ring and a cycloalkane ring is permuted by the fluorine atom.

[Claim 3] The nonaqueous electrolyte according to claim 2 to which a fluorine-containing organic compound is characterized by being the cyclohexylbenzene by which at least one of the hydrogen atoms was permuted by the fluorine atom.

[Claim 4] A nonaqueous electrolyte given in any 1 term of claims 1-3 characterized by at least one of X1-the X5 being a fluorine atom.

[Claim 5] A nonaqueous electrolyte given in any 1 term of claims 1-4 to which a non-aqueous solvent is characterized by containing a fluorine-containing organic compound 0.1 to 10% of the weight.

[Claim 6] A nonaqueous electrolyte given in any 1 term of claims 1-5 characterized by containing at least one sort of organic solvents chosen from the group which a non-aqueous solvent becomes from an annular carbonate and lactone compound, chain-like carbonate, carboxylate, and the chain-like ether.

[Claim 7] More than 70 capacity % of a non-aqueous solvent A lactone compound with 3-9 total carbon, annular carbonate with 3-9 total carbon, It is the solvent chosen from the group which consists of chain-like carboxylate with the chain-like ether with chain-like carbonate with 3-9

total carbon, and 3-9 total carbon, and 3-9 total carbon.

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the lithium secondary battery which used a nonaqueous electrolyte and it. This invention relates to the nonaqueous electrolyte which gives the lithium secondary battery of a high energy consistency and it excellent in safety to which the function to stop advance of overcharge was given in detail, without reducing a cell property.

[0002]

[Description of the Prior Art] development of the lithium secondary battery which has a high energy density with lightweight-izing of an electric product in recent years, and a miniaturization — before — furthermore, it is wished and the improvement of a cell property is also demanded with expansion of Field of application of a lithium secondary battery. The electrolytic solution which dissolved lithium salt in the nonaqueous solvent which makes a carbonate, carboxylate, the ether, lactone, etc. a subject as a nonaqueous electrolyte for lithium secondary batteries, for example is used. These nonaqueous solvents have a high dielectric constant, and since oxidation potential is high, they are solvents which were excellent on cell properties, such as excelling also in the stability at the time of cell use.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] On the other hand, since use on an electrical potential difference high for the high stability of a nonaqueous solvent is possible for the electrolytic solution using the above nonaqueous solvents, the so-called overcharge phenomenon which becomes an electrical potential difference more than a predetermined upper limit electrical potential difference at the time of charge tends to pose a problem conversely. Since phenomena, such as ignition and a burst, can also be caused not only deformation and generation of heat of a cell but when excessive if it is overcharged, it is important to raise the safety of the rechargeable battery at the time of overcharge.

[0004] Although lithium transition-metals oxides which have the layer structure, such as a cobalt acid lithium and a nickel acid lithium, are especially used as positive active material of a lithium secondary battery since the capacity per weight is large Since these compounds will almost be \*\*\*\*ed by the lithium ion in a overcharge condition, and it becomes unstable, and rapid exothermic reaction with the electrolytic solution may be caused or a lithium metal may be deposited on a negative electrode, the safety at the time of overcharge is very important.

[0005] As an attempt which raises the safety at the time of overcharge, the compound which has the oxidation potential beyond the upper limit electrical-potential-difference value of a cell in the electrolytic solution is added as a overcharge inhibitor, and the approach of intercepting a current is learned. Since the overcharge prevention effectiveness stops being discovered when the compound which causes a reaction remarkably is used on the electrical potential difference which will accelerate degradation of a cell at the time of the usual cell actuation, and will easily exceed the upper limit electrical potential difference of a cell if the compound which causes a reaction below with the upper limit electrical-potential-difference value of a cell is used, it becomes important to choose the compound which reacts on a suitable electrical potential difference.

[0006] Generally, carrying out the polymerization of the aromatic compound by oxidation reaction is known. If polycyclic aromatic compounds, such as a biphenyl, and an alkyl group with the 3rd class carbon, such as cyclohexylbenzene, and the aromatic compound especially permuted by the saturation cycloalkyl radical are added in the electrolytic solution especially A overcharge current is controlled, when it changes into a overcharge condition, and these compounds follow and carry out an oxidation polymerization and form the coat of high resistance in an active material front face. Before a cell results in a dangerous condition as the result, advance of overcharge can be stopped, and raising fixed effectiveness is known (for example, patent reference 1 and 2 and nonpatent literature 1 reference).

[0007] However, since small [ every ] oxidation reaction advances under the conditions at the time of the usual charge and discharge and elevated-temperature preservation etc., these compounds have the problem of reducing the engine performance of a cell. Making a non-aqueous solvent contain the organic compound containing a halogen, especially a fluorine on the other hand is used for the improvement in safety of a cell.

[0008] For example, it is known that the aromatic compound containing a fluorine atom is effective in lowering the exoergic rate at the time of a reaction the electrolytic solution and inter-electrode with a certain reason occurring (for example, patent reference 3 reference). Moreover, as for the aromatic compound which has a halogen, an alkyl group, or an alkoxy group in a substituent, in accordance with the effectiveness of causing a polymerization by thermal reaction, stopping advance of overcharge is known by the Joule's heat which it is known that there is the redox shuttle effectiveness that itself consumes a overcharge current by repeating oxidation reduction to stability, and is generated at the time of overcharge of a cell (for example, patent reference 4 reference).

[0009] However, these overcharge preventing methods by which the conventional proposal is made should not yet be satisfied, and the further amelioration is desired.

[0010]

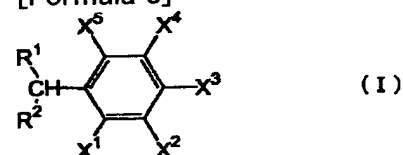
[Patent reference 1] JP,9-106835,A [the patent reference 2] JP,2001-15155,A [the patent reference 3] JP,9-50822,A [the patent reference 4] JP,11-329496,A [nonpatent literature 1] S. Tobishima, et al., Electrochemistry, 2002, 70 volumes, p.875 [0011]

[Means for Solving the Problem] When the halogen atom, especially the fluorine atom were introduced into the organic compound, as a result of repeating examination wholeheartedly paying attention to being effective in raising oxidation resistance, this invention person etc. by making a nonaqueous electrolyte contain a specific fluorine-containing organic compound When you change into a overcharge condition, it follows, and these compounds carry out an oxidation polymerization and form the coat of high resistance in an active material front face, And before this coat controlled the overcharge current and the cell resulted in the dangerous condition as that result, it finds out that advance of overcharge can be stopped and the degradation of the cell under the conditions at the time of the usual charge and discharge and elevated-temperature preservation etc. can be stored in tolerance, and came to complete this invention.

[0012] That is, the summary of this invention is a nonaqueous electrolyte which comes to dissolve lithium salt in a non-aqueous solvent, and it consists in the nonaqueous electrolyte to which a non-aqueous solvent is characterized by containing the compound expressed with the following (I) type.

[0013]

[Formula 3]



[0014] (X1-X5 express independently a hydrogen atom or a fluorine atom among a formula, respectively, and R1 and R2 form the ring which may express the alkyl group which may have the substituent independently, respectively, or may join together mutually, and may have the

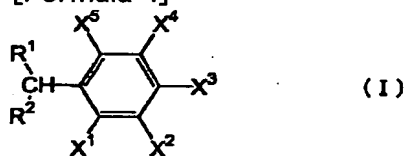
substituent.) However, at least one fluorine atom shall be included by the inside of the compound expressed with the (I) type. Other summaries of this invention again The negative electrode which contains occlusion and the ingredient which can be emitted for a metal lithium, a lithium alloy, or a lithium, In the lithium secondary battery equipped with the nonaqueous electrolyte which comes in a lithium to dissolve the positive electrode containing occlusion and the ingredient which can be emitted, and lithium salt in a non-aqueous solvent, a non-aqueous solvent consists in the lithium secondary battery characterized by being a thing containing the compound expressed with the (I) type.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, it explains to a detail per gestalt of operation of this invention. Lithium salt is dissolved in the non-aqueous solvent in which the nonaqueous electrolyte concerning this invention contains the compound expressed with the following (I) type.

[0016]

[Formula 4]



[0017] (X1-X5 express independently a hydrogen atom or a fluorine atom among a formula, respectively, and R1 and R2 form the ring which may express the alkyl group which may have the substituent independently, respectively, or may join together mutually, and may have the substituent.) However, at least one fluorine atom shall be included by the inside of the compound expressed with the (I) type. As a non-aqueous solvent, annular carbonate and chain-like carbonate, a lactone compound (annular carboxylate), chain-like carboxylate, cyclic ether, the chain-like ether, a sulfur-containing organic solvent, etc. are mentioned, for example.

[0018] These solvents may be used independently, or two or more kinds may be mixed and they may be used. In these, the solvent with which the number of total carbon is chosen from the annular carbonate and lactone compound, the chain-like carbonate, the chain-like carboxylate, and the chain-like ether of 3-9, respectively is desirable, and it is desirable to include the solvent with which especially the number of total carbon is chosen from the annular carbonate and chain-like carbonate of 3-9, respectively more than a kind, respectively.

[0019] The following is mentioned as an example of the annular carbonate whose numbers of total carbon are 3-9, respectively, a lactone compound, chain-like carbonate, chain-like carboxylate, and chain-like ether. 3-9 have the annular number of total carbon — carbonate:ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, vinyl ethylene carbonate, etc. are mentioned. In these, ethylene carbonate or propylene carbonate is more desirable.

[0020] the number of total carbon — lactone compound [ of 3-9 ]: — gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, delta-valerolactone, gamma-caprolactone, delta-caprolactone, epsilon-caprolactone, etc. can be mentioned, and gamma-butyrolactone is more desirable in these. the number of total carbon — chain-like carbonate [ of 3-9 ]: — dimethyl carbonate and diethyl carbonate — G n-propyl carbonate, diisopropyl carbonate, n-propyl isopropyl carbonate, Di-n-butyl carbonate, diisobutyl carbonate, G t-butyl carbonate, n-butyl isobutyl carbonate, n-butyl-t-butyl carbonate, Isobutyl-t-butyl carbonate, ethyl methyl carbonate, Methyl-n-propyl carbonate, n-butyl methyl carbonate, Isobutyl methyl carbonate, t-butyl methyl carbonate, ethyl-n-propyl carbonate, n-butyl ethyl carbonate, isobutyl ethyl carbonate, t-butyl ethyl carbonate, n-butyl-n-propyl carbonate, isobutyl-n-propyl carbonate, t-butyl-n-propyl carbonate, n-butyl isopropyl carbonate, isobutyl isopropyl carbonate, t-butyl isopropyl carbonate, etc. can be mentioned. In these; dimethyl carbonate, diethyl carbonate, or ethyl methyl carbonate is more desirable:

[0021] Carboxylate with 3-9 total carbon: Methyl acetate, ethyl acetate, n propyl acetate,

acetic-acid-isopropyl, n-butyl acetate, isobutyl acetate, acetic-acid-t-butyl, methyl propionate, ethyl propionate, propionic-acid-n-propyl, propionic-acid-isopropyl, propionic-acid-n-butyl, propionic-acid isobutyl, propionic-acid-t-butyl, etc. can be mentioned. In these, ethyl acetate, methyl propionate, or ethyl propionate is more desirable.

[0022] The chain-like ether with 3-6 total carbon: Dimethoxymethane, dimethoxyethane, diethoxy methane, diethoxy ethane, ethoxy methoxy methane, ethoxy methoxyethane, etc. can be mentioned. In these, dimethoxyethane or diethoxy ethane is more desirable. these solvents -- usually -- a non-aqueous solvent -- 0.1 to 99.9% of the weight, it is used so that 50 - 95 % of the weight may be occupied preferably.

[0023] If many properties, such as the solubility of the electrolyte for which a nonaqueous electrolyte is asked, conductivity, viscosity, and anti-oxidation reducibility, are taken into consideration More than 70 capacity % of a non-aqueous solvent A lactone compound with 3-9 total carbon, annular carbonate with 3-9 total carbon, It is the solvent chosen from the group which consists of chain-like carboxylate with the chain-like ether with chain-like carbonate with 3-9 total carbon, and 3-9 total carbon, and 3-9 total carbon. And it is desirable that it is the solvent chosen from the group which more than 20 capacity % of a non-aqueous solvent becomes from a lactone compound with 3-9 total carbon and annular carbonate with 3-9 total carbon.

[0024] Lithium salt is used as a solute of the nonaqueous electrolyte concerning this invention. The thing of arbitration will be mentioned if lithium salt can be used as a supporting electrolyte. It considers as the example, for example, the following is mentioned.

(1) -- inorganic lithium salt: -- the fault halogen acid salt of  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ , the inorganic fluoride salt of  $\text{LiAlF}_4$  grade,  $\text{LiClO}_4$  and  $\text{LiBrO}_4$ , and  $\text{LiIO}_4$  grade.

(2) organic lithium salt: --  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  etc. -- an organic sulfonate --  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  and  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ , Perfluoroalkyl sulfonic-acid imide salts, such as  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  etc. -- a perfluoroalkyl sulfonic-acid methide salt --  $\text{LiPF}(\text{CF}_3)_5$ ,  $\text{LiPF}_2 4(\text{CF}_3)$ , and  $\text{LiPF}_3 3(\text{CF}_3)$ ,  $\text{LiPF}_2 4(\text{C two F}_5)$  and  $\text{LiPF}_3 3(\text{C two F}_5)$ ,  $\text{LiPF}(n\text{-C three F}_7)_5$  and  $\text{LiPF}_2 4(n\text{-C three F}_7)$ ,  $\text{LiPF}_3 3(n\text{-C three F}_7)$  and  $\text{LiPF}(\text{iso-C three F}_7)_5$ ,  $\text{LiPF}_2 4(\text{iso-C three F}_7)$  and  $\text{LiPF}_3 3(\text{iso-C three F}_7)$ ,  $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ ,  $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ , and  $\text{LiBF}_2 2(\text{CF}_3)$ ,  $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ ,  $\text{LiB}(\text{C two F}_5)_4$ , and  $\text{LiBF}(\text{C two F}_5)_3$ ,  $\text{LiBF}_2(\text{C two F}_5)_2$  and  $\text{LiBF}_3(\text{C two F}_5)$ ,  $\text{LiB}(n\text{-C three F}_7)_4$  and  $\text{LiBF}(n\text{-C three F}_7)_3$ ,  $\text{LiBF}_2 2(n\text{-C three F}_7)$ ,  $\text{LiBF}_3(n\text{-C three F}_7)$ ,  $\text{LiB}(\text{iso-C three F}_7)_4$  and  $\text{LiBF}(\text{iso-C three F}_7)_3$ ,  $\text{LiBF}_2 2(\text{iso-C three F}_7)$ ,  $\text{LiBF}_3(\text{iso-C three F}_7)$ , etc., The salt which permuted some fluorine atoms of an inorganic fluoride salt by the perfluoroalkyl radical, Fluorine-containing organic lithium salt, such as a lithium tetrakis(perfluoro carboxylate) borate salt of  $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{COO})_4$ ,  $\text{LiB}(\text{OCOCF}_2\text{COO})_2$ , and  $\text{LiB}(\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{COO})_2$  grade, is mentioned. The inside of these,  $\text{LiPF}_6$  and  $\text{LiBF}_4$ , and  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ,  $\text{LiPF}_3 3(\text{CF}_3)$ ,  $\text{LiPF}_3 3(\text{C two F}_5)$ , and  $\text{LiBF}_2 2(\text{C two F}_5)$  Or  $\text{LiB}(\text{OCOCF}_2\text{COO})_2$  is desirable and  $\text{LiPF}_6$  or  $\text{LiBF}_4$  is more desirable. When a non-aqueous solvent contains gamma-butyrolactone 60% of the weight or more especially, it is desirable that  $\text{LiBF}_4$  is 50% of the weight or more of the whole lithium salt.

[0025] It is usually desirable among the total lithium salt in the electrolytic solution more than 5mol% and to contain preferably especially the compound chosen from the group which consists of  $\text{LiBF}_4$  and  $\text{LiPF}_6$  as lithium salt at a rate beyond 30mol%. When the compound chosen from the group which consists of  $\text{LiBF}_4$  and  $\text{LiPF}_6$  as lithium salt is used, electrochemical stability is high, and it becomes the outstanding electrolytic solution in which high conductivity is shown in a large temperature requirement. When the rate of these compounds is too low, this engine performance may become inadequate.

[0026] In addition, these solutes may be used independently, or two or more kinds may be mixed and they may be used. As for the concentration of the lithium salt in a nonaqueous electrolyte, it is desirable that they are 0.5 mols [ l. ] /or more and three mols/l. or less. Since it will become inadequate [ the conductivity of the electrolytic solution ] by absolute low density if concentration is too low, conductivity falls since it is a viscosity rise when concentration is too high, and lithium salt becomes easy to deposit at low temperature, there is an inclination for the engine performance of a cell to fall. 0.6 mols /or more of concentration of desirable lithium salt

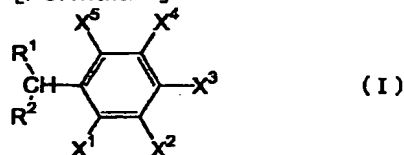


are [ 1. ] 0.7 mols/l. or more especially preferably, and an upper limit is 1.5 mols/l. or less desirable especially preferably [ mols //l. / or less / two ].

[0027] The nonaqueous electrolyte concerning this invention is characterized by containing the compound expressed with the following (I) type in a non-aqueous solvent.

[0028]

[Formula 5]



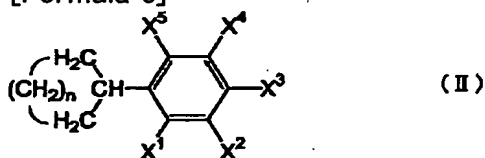
[0029] (X1-X5 express independently a hydrogen atom or a fluorine atom among a formula, respectively, and R1 and R2 form the ring which may express the alkyl group which may have the substituent independently, respectively, or may join together mutually, and may have the substituent.) However, at least one fluorine atom shall be included by the inside of the compound expressed with the (I) type. The shape of a chain and annular any are sufficient as the alkyl group expressed with R1 and R2. The carbon number of a chain-like alkyl group is usually [ ten or less ] four or less more preferably six or less. If the carbon number of an alkyl group generally becomes large, solubility and reactivity will fall, or the molecularity per same weight will decrease, and the effectiveness per same weight will fall.

[0030] As an alkyl group of the shape of such a chain, a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, t-butyl, etc. are mentioned, for example, and a methyl group or an ethyl group is more desirable. The carbon number of an annular alkyl group is five or more preferably, and an upper limit is usually eight or less preferably ten or less. If a carbon number becomes large, solubility and reactivity will fall like the case where it is a chain-like alkyl group, or the molecularity per same weight will decrease, and the effectiveness per same weight will fall.

[0031] As an annular alkyl group, cyclo butyl, a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, a cycloheptyl radical, a cyclo octyl radical, etc. are mentioned, and a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, or a cycloheptyl radical is more desirable. It can join together mutually and R1 and R2 can also form ring structure. It is desirable that carbon numbers including the 3rd class carbon atom which this ring was usually expressed with the following (II) type, and R1 and R2 have combined are five or more. Moreover, an upper limit is usually 13 or less, and is seven or less eight or less especially preferably. If the carbon number which constitutes a ring becomes large, solubility and reactivity will fall like the case where it is a chain-like alkyl group, or the molecularity per same weight will decrease, and the effectiveness per same weight will fall.

[0032]

[Formula 6]



[0033] (X1-X5 are synonymous with the above among a formula, and n expresses the integer of 2-10.) However, the substituent may combine with the cycloalkane ring. Moreover, at least one of the hydrogen atoms of the benzene ring and a cycloalkane ring is permuted by the fluorine atom. As a ring in which R1 and R2 join together, and they are formed, a cyclobutane ring, a cyclopentane ring, a cyclohexane ring, a cycloheptane ring, a cyclooctane ring, etc. are mentioned, and a cyclopentane ring, a cyclohexane ring, or a cycloheptane ring is more desirable.

[0034] In addition, the ring formed in the chain-like alkyl group which R1 and R2 express, an annular alkyl group, and a list by R1 and R2 may have the substituent. As a substituent, halogen atom; methyl groups, such as a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and an iodine

atom, An ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, Alkyl groups, such as t-butyl; A methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, Alkoxy groups, such as i-propoxy group, an n-butoxy radical, an i-butoxy radical, and a t-butoxy radical; A methoxycarbonyl group, An ethoxycarbonyl radical, an n-propoxy carbonyl group, an i-propoxy carbonyl group, Alkoxy carbonyl groups, such as n-butoxycarbonyl radical, i-butoxycarbonyl radical, and a t-butoxycarbonyl group; A methoxycarbonyloxy radical, Alkoxy carbonyloxy group, such as an ethoxycarbonyloxy radical, n-propoxycarbonyloxy radical, i-propoxycarbonyloxy radical, n-butoxycarbonyloxy radical, i-butoxycarbonyloxy radical, and t-butoxycarbonyloxy radical, etc. is mentioned. In these, a chlorine atom, a fluorine atom, a methyl group, an ethyl group, a methoxy group, an ethoxy radical, a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl radical, a methoxycarbonyloxy radical, or an ethoxycarbonyloxy radical is more desirable.

[0035] (I) A formula or (II) type As for the fluorine-containing organic compound expressed, what at least one of X1-the X5 expresses a fluorine atom to is desirable. If a fluorine atom joins together on the benzene ring, the degradation of the cell under the conditions at the time of the usual charge and discharge and elevated-temperature preservation etc. can be stored in tolerance. In this case, if there are too many fluorine atoms, in order for oxidation resistance to become large too much, and for the overcharge prevention effectiveness to fade and to bring about the fall of solubility, the number of the fluorine atoms on the benzene ring is one preferably [ that it is one piece or two pieces ] and more preferably.

[0036] Although R1 and R2 of a fluorine-containing organic compound which are expressed with the (I) type which a non-aqueous solvent is made to contain by this invention may be a chain-like alkyl group and an annular alkyl group as mentioned above, it is desirable to form the ring which R1 and R2 join together and is expressed with the aforementioned (II) type. The cyclohexylbenzene by which at least one of the hydrogen atoms was permuted by the fluorine atom, and the cyclohexylbenzene by which at least one of the hydrogen atoms of the benzene ring was especially permuted with the fluorine are desirable especially. This thing has more little cell performance degradation at the time of the usual charge and discharge and elevated-temperature preservation.

[0037] The following compounds can be mentioned as a compound which fulfills these desirable conditions.

The example: 1-i-propyl-2-fluorobenzene of the compound which R1 and R2 do not combine, A 1-i-propyl-3-fluorobenzene, a 1-i-propyl-4-fluorobenzene, A 1-i-butyl-2-fluorobenzene, a 1-i-butyl-3-fluorobenzene, A 1-i-butyl-4-fluorobenzene, a 1-(2'-ethyl propyl)-2-fluorobenzene, A 1-(2'-ethyl propyl)-3-fluorobenzene, a 1-(2'-ethyl propyl)-4-fluorobenzene, A 1-(2'-methylbutyl)-2-fluorobenzene, a 1-(2'-methylbutyl)-3-fluorobenzene, A 1-(2'-methylbutyl)-4-fluorobenzene, a 1-(2'-methyl pentyl)-2-fluorobenzene, A 1-(2'-methyl pentyl)-3-fluorobenzene, a 1-(2'-methyl pentyl)-4-fluorobenzene, A 1-(2', 3'-dimethyl butyl)-2-fluorobenzene, a 1-(2', 3'-dimethyl butyl)-3-fluorobenzene, A 1-(2', 3'-dimethyl butyl)-4-fluorobenzene, a 1-(2'-ethyl butyl)-2-fluorobenzene, A 1-(2'-ethyl butyl)-3-fluorobenzene, a 1-(2'-ethyl butyl)-4-fluorobenzene, A 1-(2'-methyl hexyl)-2-fluorobenzene, a 1-(2'-methyl hexyl)-3-fluorobenzene, A 1-(2'-methyl hexyl)-4-fluorobenzene, a 1-(2', 3'-dimethyl pentyl)-2-fluorobenzene, A 1-(2', 3'-dimethyl pentyl)-3-fluorobenzene, a 1-(2', 3'-dimethyl pentyl)-4-fluorobenzene, A 1-(2', 4'-dimethyl pentyl)-2-fluorobenzene, a 1-(2', 4'-dimethyl pentyl)-3-fluorobenzene, A 1-(2', 4'-dimethyl pentyl)-4-fluorobenzene, a 1-(2'-ethyl pentyl)-2-fluorobenzene, A 1-(2'-ethyl pentyl)-3-fluorobenzene, a 1-(2'-ethyl pentyl)-4-fluorobenzene, A 1-(2'-ethyl -3'-methylbutyl)-2-fluorobenzene, A 1-(2'-ethyl -3'-methylbutyl)-3-fluorobenzene, A 1-(2'-ethyl -3'-methylbutyl)-4-fluorobenzene, A 1-(3'-ethyl -2'-methylbutyl)-2-fluorobenzene, a 1-(3'-ethyl -2'-methylbutyl)-3-fluorobenzene, a 1-(3'-ethyl -2'-methylbutyl)-4-fluorobenzene, etc. are mentioned.

The example: 1-cyclopentyl-2-fluorobenzene of the compound which R1 and R2 combine, A 1-cyclopentyl-3-fluorobenzene, a 1-cyclopentyl-4-fluorobenzene, 1-cyclopentyl -2, 3-difluoro benzene, 1-cyclopentyl -2, 4-difluoro benzene, 1-cyclopentyl -2, 5-difluoro benzene, 1-cyclopentyl -2, 6-difluoro benzene, 1-cyclopentyl -3, 4-difluoro benzene, 1-cyclopentyl -3, 5-difluoro benzene, A 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene, a 1-cyclohexyl-3-fluorobenzene, A 1-

cyclohexyl-4-fluorobenzene, 1-cyclohexyl -2, 3-difluoro benzene, 1-cyclohexyl -2, 4-difluoro benzene, 1-cyclohexyl -2, 5-difluoro benzene, 1-cyclohexyl -2, 6-difluoro benzene, 1-cyclohexyl -3, 4-difluoro benzene, 1-cyclohexyl -3, 5-difluoro benzene, a 1-cycloheptyl-2-fluorobenzene, A 1-cycloheptyl-3-fluorobenzene, a 1-cycloheptyl-4-fluorobenzene, 1-cycloheptyl - 2, 3-difluoro benzene, 1-cycloheptyl - 2, 4-difluoro benzene, 1-cycloheptyl [ - 3 and 5-difluoro benzene etc. is mentioned. ] - 2, 5-difluoro benzene, 1-cycloheptyl - 2, 6-difluoro benzene, 1-cycloheptyl - 3, 4-difluoro benzene, 1-cycloheptyl

[0038] Also in these, a 1-cyclopentyl-2-fluorobenzene, a 1-cyclopentyl-3-fluorobenzene, A 1-cyclopentyl-4-fluorobenzene, a 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene, A 1-cyclohexyl-3-fluorobenzene, a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene, A 1-cycloheptyl-2-fluorobenzene, a 1-cycloheptyl-3-fluorobenzene, A 1-cycloheptyl-4-fluorobenzene is desirable and a 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene, a 1-cyclohexyl-3-fluorobenzene, and a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene are still more desirable.

[0039] A fluorine-containing organic compound may be independent, or may use two or more kinds together. If these compounds have too little abundance in a nonaqueous electrolyte, the overcharge prevention effectiveness will not fully be discovered, but when many [ to remainder / conversely / too ], it may have a bad influence on a cell property. Therefore, the sum total abundance in a non-aqueous solvent is usually 0.5 % of the weight or more preferably 0.1% of the weight or more, and an upper limit is usually 5 % of the weight preferably 10% of the weight.

[0040] It is a fluorine-containing organic compound's making a substituent the alkyl group which has the 3rd class carbon, and having a fluorine. Although the alkyl group which has the 3rd class carbon is made into a substituent since it has fallen within the electrical-potential-difference range in which oxidation resistance can be raised and the improvement effectiveness has the overcharge prevention effectiveness as compared with the compound which does not have the fluorine. Like the compound which does not have the fluorine, when it changes into a overcharge condition, follow and a overcharge current is controlled by carrying out an oxidation polymerization and forming the coat of high resistance in an active material front face. Before a cell results in a dangerous condition as the result, upwards advance of overcharge can be stopped and the degradation of the cell under the conditions at the time of the usual charge and discharge and elevated-temperature preservation etc. can be stored in tolerance. Even if it has the fluorine, moreover, the thing which has the alkyl group which does not have the 3rd class carbon in a substituent. When it becomes a overcharge prevention function, i.e., a overcharge condition, these compounds follow and carry out an oxidation polymerization. Since the effectiveness which controls advance of overcharge is inadequate before forming the coat of high resistance in an active material front face, controlling a overcharge current and a cell's resulting in a dangerous condition, use of the fluorine-containing organic compound in this invention is very advantageous industrially.

[0041] In addition, the fluorine-containing organic compound used by this invention is compoundable by making fluorine gas react to the compound which does not have the corresponding fluorine atom, and also compoundable by the approach given in J.Organometallic Chem., 118,349 (1976), J.Chem.Soc., 518 (1963), Org.Synth., II, 151 (1943), etc., or the approach according to this. In the nonaqueous electrolyte concerning this invention, a still better known coat generation agent, a overcharge inhibitor, a dehydrating agent, a deoxidizer, etc. can be added. Annular sultones, such as annular ape fight; propane sultones, such as a saturation annular carbonate; ethylene ape fight which has aryl groups, such as saturation annular carbonate; phenylethylene carbonate which has alkenyl radicals, such as partial saturation annular carbonate; vinyl ethylene carbonate, such as vinylene carbonate, as a coat generation agent; annular carboxylic anhydrides, such as a succinic anhydride, an anhydrous malonic acid, a maleic anhydride, and phthalic anhydride, etc. are mentioned, and one sort or two sorts or more of these compounds can be used. If such a coat generation agent is contained, a capacity maintenance property and a cycle property will become better. As for a coat generation agent, it is desirable to be added so that it may become 0.1 - 5 % of the weight into a non-aqueous solvent.

[0042] Moreover, for example, JP,8-203560,A, JP,7-302614,A, The benzene derivative indicated

by each official report of JP,9-50822,A, JP,8-273700,A, and JP,9-17447,A etc.; JP,9-106835,A, JP,9-171840,A, JP,10-321258,A, JP,7-302614,A, The biphenyl indicated by each official report of JP,11-162512,A, patent No. 2939469, and patent No. 2963898 etc., and its derivative; JP,9-45369,A, The pyrrole derivative indicated by each official report of JP,10-321258,A etc.; JP,7-320778,A, The ether system compound indicated by the aromatic compound; patent No. 2983205 official reports, such as an aniline derivative indicated by each official report of JP,7-302614,A etc., etc.; with combination with overcharge inhibitors, such as a compound indicated by JP,2001-15158,A etc. The overcharge prevention effectiveness more desirable than the design top of a cell may be expectable.

[0043] As for these overcharge inhibitor or the regulator of the overcharge effectiveness, it is desirable to be added so that the sum total content may become 0.1 - 10 % of the weight into a non-aqueous solvent, and it is more desirable to be added so that it may become 0.1 - 5 % of the weight. Although a metal lithium or a lithium will not be limited as an ingredient of the negative electrode which constitutes the lithium secondary battery concerning this invention especially if it is occlusion and the thing which may be emitted, occlusion and the thing which may be emitted are desirable in a lithium. Carbon material; metallic-oxide ingredients, such as a pyrolysis object of the organic substance in pyrolysis conditions various, for example as the example, and an artificial graphite, a natural graphite; further various lithium alloys are mentioned.

[0044] Desirable one performs various surface treatment which contains a pitch in the artificial graphite manufactured by the carbon material and elevated-temperature heat treatment of the easy graphite pitch obtained from various raw materials especially and purification natural graphites, or these graphites among these. These carbon materials have that desirable whose d value (distance between layers) of the lattice plane (002) side searched for by the X diffraction by Gakushin method is 0.335-0.34nm, and it is 0.335-0.337nm more preferably. These carbon materials have that desirable whose ash content is 1 or less % of the weight, and it is 0.1 or less % of the weight of a thing most preferably 0.5 or less % of the weight. Moreover, it is desirable that the microcrystal size (Lc) for which it asked by the X diffraction by Gakushin method is 30nm or more. 50nm or more of microcrystal size (Lc) is more more desirable, and what is 100nm or more is the most desirable. Moreover, 3 micrometers or more 5 micrometers or more are 7 micrometers or more still more preferably more preferably usually preferably [ are a median size according / a median size / to the method of laser diffracting / being scattered about, and ] 1 micrometers or more, an upper limit is usually desirable 100 micrometers or less, and 50 micrometers or less 40 micrometers or less are 30 micrometers or less still more preferably more preferably. Moreover, BET adsorption method specific surface area is 1.5m<sup>2</sup>/g still more preferably, is usually below 25.0m<sup>2</sup>/g, and is below 10.0m<sup>2</sup>/g still more preferably below 15.0m<sup>2</sup>/g more preferably below 20.0m<sup>2</sup>/g more than 1.0m<sup>2</sup>/g more than 0.5m<sup>2</sup>/g more preferably [ it is desirable and ] than more than 0.7m<sup>2</sup>/g. Moreover, in the Raman spectrum analysis using Ar-ion-laser light, it has Peak PA (peak intensity IA) and the peak PB (peak intensity IB) of the range of 1350-1370cm<sup>-1</sup> in the range of 1580-1620cm<sup>-1</sup>, and that the intensity ratio R=IB/IA of whose is 0-0.5 is desirable. As for the full width at half maximum of the range of 1580-1620cm<sup>-1</sup>, what is one or less [ 26cm<sup>-1</sup> - ] is desirable, and one or less [ 25 morecm<sup>-1</sup> - ] is more desirable.

[0045] Moreover, the metallic compounds which emit [ occlusion and ] a lithium can also be mixed and used for these carbon materials. As metallic compounds which emit [ occlusion and ] a lithium, the compound containing metals, such as Ag, Zn, aluminum, Ga, In, Si, germanium, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Cu, nickel, Sr, and Ba, is mentioned, and these metals are used as an alloy with a simple substance, oxide, and a lithium etc. In this invention, the thing containing the element chosen from Si, Sn, germanium, and aluminum is desirable, and the metaled oxide or the metaled lithium alloy chosen from Sn, Si, and aluminum is more desirable.

[0046] These negative-electrode ingredients may be used independently, or two or more kinds may be mixed and they may be used. Especially the method of manufacturing a negative electrode using these negative-electrode ingredients is not limited. For example, a binder, a thickener, electric conduction material, a solvent, etc. are added to a negative-electrode

ingredient if needed, and it considers as the shape of a slurry, and it can apply to the substrate of a charge collector and a negative electrode can be manufactured by drying. Moreover, roll forming of what added a binder, electric conduction material, etc. to this negative-electrode ingredient is carried out as it is, it can consider as a sheet electrode, or can consider as a pellet electrode with compression molding, or thin film formation of a negative-electrode ingredient can also be carried out on a charge collector by technique, such as vacuum evaporation and spatter plating.

[0047] As the binder used in the case of electrode manufacture, a thickener, and electric conduction material, to a solvent, the electrolytic solution, etc. which are used at the time of electrode manufacture, if it is a stable ingredient, it will not be limited especially. As the example, polyvinylidene fluoride, polytetrafluoroethylene, styrene-butadiene rubber, polyisoprene rubber, butadiene rubber, etc. can be mentioned as a binder. Moreover, as a thickener, a carboxymethyl cellulose, methyl cellulose, a hydroxymethyl cellulose, ethyl cellulose, polyvinyl alcohol, oxidization starch, phosphorylation starch, GAZEIN, etc. are mentioned. As electric conduction material, carbon materials, such as metallic materials, such as copper and nickel, graphite, and carbon black, are mentioned.

[0048] The point of metals, such as copper, nickel, and stainless steel, being used and being easy to process it into a thin film in these as a charge collector for negative electrodes, and the point of a price to copper foil is desirable. As an ingredient of the positive electrode which constitutes the lithium cell concerning this invention, the ingredient which emits [ occlusion and ] lithiums, such as lithium transition-metals multiple oxide ingredients, such as lithium cobalt oxide, a lithium nickel oxide, and a lithium manganic acid ghost, can be used.

[0049] Especially about the manufacture approach of a positive electrode, it is not limited but can manufacture according to the manufacture approach of the above-mentioned negative electrode. Moreover, about the configuration, after mixing, a binder, electric conduction material, a solvent as well as a negative electrode, etc. can be added to a positive-electrode ingredient if needed, and it applies to the substrate of a charge collector, and it can consider as a sheet electrode or can consider [ press forming can be performed and ] as a pellet electrode. As a charge collector for positive electrodes, metals, such as aluminum, titanium, and a tantalum, or the alloy of those is used. In these, since especially aluminum or its alloy is lightweight, it is desirable in respect of energy density.

[0050] It is not limited especially about the quality of the material or the configuration of a separator which are used for the lithium cell concerning this invention. However, it is stable to the electrolytic solution, and choosing from the solution retention outstanding ingredients is desirable, and it is desirable to use a porous sheet or a nonwoven fabric etc. which uses polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, as a raw material. Especially about the method of manufacturing the lithium secondary battery built over this invention using a negative electrode, an above-mentioned positive electrode, and an above-mentioned nonaqueous electrolyte, it is not limited but can choose suitably from the approaches usually adopted.

[0051] Moreover, the coin type which carried out the laminating of the cylinder type, pellet electrode, and separator of the inside-out configuration which combined the cylinder type, pellet electrode, and separator which were not limited especially about the configuration of a cell but made the sheet electrode and the separator the shape of a spiral is usable.

[0052]

[Example] Although an example and the example of a comparison are given to below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited by these examples unless the summary is exceeded.

\*\*\*\*\* was attached in 3 opening round bottom flask with a [example .of manufacture 1 of fluorination cyclohexylbenzene] capacity of 200ml made from PFA (perfluoro alkoxy alkane resin; copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoroalkyl vinyl ether), 80ml (0.5 mols) cyclohexylbenzene and the 10ml acetonitrile for dissolving a polymerization object were put in, and it dipped in the 10-degree C water bath. After nitrogen gas permutes an ambient atmosphere for 30 minutes, the fluorine gas diluted with nitrogen gas to about 30% by about 0.1 mols/o'clock in rate When it introduces for 20 hours, to reaction mixture A 1-cyclohexyl-2-

fluorobenzene (about 30% of yield), Three kinds of cyclohexyl mono-fluorobenzenes of a 1-cyclohexyl-3-fluorobenzene (about 5% of yield) and a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene (about 13% of yield) and five sorts of other difluoro cyclohexylbenzenes were contained. After extracting reaction mixture by the sodium-hydrogencarbonate water solution / 1,2-dichloroethane system and rinsing an organic layer, 1,2-dichloroethane was distilled off after dehydration processing with the adsorbent, and each component was separated in vacuum distillation.

[0053] Instead of the [example .of manufacture 2 of fluorination cyclohexylbenzene] iodobenzene, except having used m- or p-fluoro iodobenzene, according to the manufacturing method of the cyclohexylbenzene of a publication, it carried out to J.Organometallic Chem. and 118,349 (1976), and the 1-cyclohexyl-3-fluorobenzene and the 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene were obtained.

[0054] Isolation purification of [example .of manufacture3 of fluorination cyclohexylbenzene] J.Chem.Soc., 518 (1963) and Org.Synth., II, and the cyclohexyl fluorobenzene of the mixture obtained by the approach of a publication to 151 (1943) was carried out by superfractionation, and the 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene and the 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene were obtained with the mixture of 3:7. Furthermore superfractionation of this was carried out and each was separated.

[0055] (Production of a positive electrode) as positive active material — LiCoO<sub>2</sub> (the Nippon Chemical Industrial Co., Ltd. make —) To C5 85% of the weight, 6 % of the weight (the DENKI KAGAKU KOGYO K.K. make, trade name DIN a turnip rack) of carbon black, Add 9 % of the weight (the Kureha chemistry company make, trade name KF-1000) of polyvinylidene fluorides, and it mixes. It distributed by the N-methyl-2-pyrrolidone, and what was made into the shape of a slurry was applied to homogeneity on aluminium foil with a thickness of 20 micrometers which is a positive-electrode charge collector, and after desiccation, it pierced to discoid with a diameter of 12.5mm, and considered as the positive electrode.

[0056] d value of the lattice plane (002nd page) in an X diffraction 0.336nm, (Creation of a negative electrode) The median size according [ accord / crystallite size (Lc) / 264nm / ash content ] to the method of laser diffracting / being scattered about 0.04% of the weight 17 micrometers, BET adsorption method specific surface area 8.9m<sup>2</sup>/g, Ar-ion-laser light Intensity ratio R=IB/IA of the peak PA of the range of 1580-1620cm<sup>-1</sup> in the used Raman spectrum analysis (peak intensity IA) and the peak PB (peak intensity IB) of the range of 1350-1370cm<sup>-1</sup> 0.15, the artificial-graphite powder (the TIMCAL, LTD. make —) whose full width at half maximum of the range of 1580-1620cm<sup>-1</sup> is 22.2cm<sup>-1</sup> the styrene butadiene rubber (SBR) (the Nippon Zeon Co., Ltd. make —) made to distribute to trade name KS-44 94% of the weight with distilled water In addition, by applying to homogeneity what mixed by the De Dis parser and was made into the shape of a slurry on copper foil with a thickness of 18 micrometers which is a negative-electrode charge collector, it pierced to discoid with an after [ desiccation ] and a diameter of 12.5mm, the electrode was produced, and it used as a negative electrode so that it might become 6 % of the weight by solid content about trade name BM400B.

[0057] (Production of a coin mold cel) The positive electrode was held in the can made from stainless steel which serves as a positive-electrode conductor using the electrolytic solution of a publication for a positive electrode and a negative electrode, each above-mentioned example, and each above-mentioned example of a comparison, and the negative electrode was laid through the separator made from polyethylene which infiltrated the electrolytic solution on it. the obturation plate which serves both as this can and a negative-electrode conductor — the gasket for an insulation — minding — it sealed in total and the coin mold cel was produced.

[0058] (Evaluation of a coin mold cel) In 25 degrees C, the charge and discharge test was performed by charge termination electrical-potential-difference 4.2V and discharge-final-voltage 2.5V or 0.5mA constant current. The value which broke the discharge capacity of a two-cycle eye by charge capacity of a two-cycle eye was made into two-cycle eye charge-and-discharge effectiveness. After charging on the same conditions after a four cycle and saving at 85 degrees C in the state of charge for 72 hours, it was made to discharge and the value which broke the discharge capacity after the preservation after a four cycle by charge capacity of a four-cycle eye was made into the preservation property.

[0059] Moreover, in 25 degrees C, after performing 5 cycle charge and discharge test by charge termination electrical-potential-difference 4.2V and discharge-final-voltage 3.0V or 0.5mA constant current, it charged by charge termination electrical-potential-difference 4.2V or 0.5mA constant current, the cell voltage after 72-hour preservation was measured at 85 degrees C, and this was made into the electrical potential difference after preservation. Since the value near 4.2V was desirable less than [ 4.2V ], B and less than [ more than 4.00V4.05V ] were judged to be C, and less than [ 4.00V ] was judged [ more than 4.10V ] for A and less than [ more than 4.05V4.10V ] to be D.

[0060] Moreover, from the full charge condition, the 5 moremA charging current was passed, capacity at the time of the usual full charge was made into 100%, it overcharged to the place (170% of charge depth) where a minute of quantity of electricity flowed 170% in total, the electrical potential difference at that time was measured, and this was made into the electrical potential difference after overcharge. Since the direction more near 4.2V was desirable more than 4.2V, B and less than [ more than 4.60V4.70V ] were judged to be C, and more than 4.70V was judged [ less than / 4.50V ] for A and less than [ more than 4.50V4.60V ] to be D.

[0061] It dissolves in the solvent which mixed example 1 ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l. by making into a solute the hexa fluorophosphoric acid lithium (LiPF<sub>6</sub>) which fully dried under desiccation argon atmosphere. Furthermore, a 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene is dissolved at 2% of the weight of a rate. Furthermore, vinylene carbonate was dissolved at 2% of the weight of a rate as a negative-electrode coat generation agent, the electrolytic solution was prepared, the coin mold cel was produced by the above-mentioned approach, and it evaluated about initial charge-and-discharge effectiveness, the preservation property, the overcharge property, etc.

[0062] LiPF<sub>6</sub> was dissolved in the solvent which mixed example 2 ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l., and it evaluated like the example 1 further except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared a 1-cyclohexyl-3-fluorobenzene and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively.

[0063] LiPF<sub>6</sub> was dissolved in the solvent which mixed example 3 ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l., and it evaluated like the example 1 further except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively.

[0064] LiPF<sub>6</sub> is dissolved in the solvent which mixed example 4 ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l. Furthermore, a 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene, The mixture and vinylene carbonate of a ratio of a 1-cyclohexyl-3-fluorobenzene and a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene are dissolved at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively. [ of 8:1:3 ] It evaluated like the example 1 except having used the prepared electrolytic solution.

[0065] LiPF<sub>6</sub> is dissolved in the solvent which mixed example 5 ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l. Furthermore, the mixture and vinylene carbonate of a ratio of a trace \*\*\*\*\* 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene and a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene are dissolved for a 1-cyclohexyl-3-fluorobenzene at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively. [ of 3:7 ] It evaluated like the example 1 except having used the prepared electrolytic solution.

[0066] LiPF<sub>6</sub> is dissolved in the solvent which mixed example 6 ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l. Furthermore, a 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene, The electrolytic solution is received, respectively in 0.5 % of the weight of mixture, 1.5 % of the weight of cyclohexylbenzenes, and 2 % of the weight of vinylene carbonate of a ratio of a 1-cyclohexyl-3-fluorobenzene and a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene. [ of 8:1:3 ] It evaluated like the example 1 except having used the electrolytic solution dissolved and prepared by \*\*\*\*\*.

[0067] LiPF<sub>6</sub> is dissolved in the solvent which mixed example 7 ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l. A 1-cyclohexyl-3-fluorobenzene The

electrolytic solution is received, respectively in 1 % of the weight of mixture, 1 % of the weight of cyclohexylbenzenes, and 2 % of the weight of vinylene carbonate of a ratio of a trace \*\*\*\*\* 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene and a 1-cyclohexyl-4-fluorobenzene. [ of 3:7 ] It evaluated like the example 1 except having used the electrolytic solution dissolved and prepared by \*\*\*\*\*.

[0068] LiPF<sub>6</sub> was dissolved in the solvent which mixed example of comparison 1 ethylene carbonate, and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l., and it evaluated like the example 1 except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution.

[0069] LiPF<sub>6</sub> was dissolved in the solvent which mixed example of comparison 2 ethylene carbonate, and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l., and it evaluated like the example 1 except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared a biphenyl and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively.

[0070] LiPF<sub>6</sub> was dissolved in the solvent which mixed example of comparison 3 ethylene carbonate, and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l., and it evaluated like the example 1 except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared cyclohexylbenzene and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively.

[0071] The tetrafluoroboric acid lithium (LiBF<sub>4</sub>) was dissolved in the solvent which mixed example 8 ethylene carbonate and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l., and it evaluated like the example 1 further except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared a 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively.

[0072] LiBF<sub>4</sub> was dissolved in the solvent which mixed example of comparison 4 ethylene carbonate, and diethyl carbonate to 1:1 by the weight ratio at a rate of one mol/l., and it evaluated like the example 1 except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution.

[0073] Using example 9 gamma-butyrolactone as a solvent, LiPF<sub>6</sub> and LiBF<sub>4</sub> were dissolved at a rate of 0.5 mols/l., respectively, and it evaluated like the example 1 further except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared a 1-cyclohexyl-2-fluorobenzene and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively.

[0074] Using example of comparison 5 gamma-butyrolactone as a solvent, LiPF<sub>6</sub> and LiBF<sub>4</sub> were dissolved at a rate of 0.5 mols/l., respectively, and it evaluated like the example 1 except having used the electrolytic solution which dissolved and prepared cyclohexylbenzene and vinylene carbonate at 2% of the weight of a rate to the electrolytic solution, respectively further. These evaluation results are shown in Table 1.

[0075]

[Table 1]

	2 サイクル目充 放電効率 (%)	85℃72 時間放置後 保存特性 (%)	保存後電圧 (V)	判定	過充電後 電圧 (V)	判定	総合判定
実施例 1	99.3	78.1	4.11	A	4.46	A	A
実施例 2	99.2	79.0	4.09	B	4.54	B	B
実施例 3	99.3	80.3	4.10	A	4.49	A	A
実施例 4	99.2	78.3	4.09	B	4.54	B	B
実施例 5	99.3	79.6	4.10	A	4.48	A	A
実施例 6	99.0	75.7	4.08	B	4.49	A	B
実施例 7	99.1	77.3	4.06	B	4.45	A	B
比較例 1	99.4	82.2	4.15	A	5.01	D	D
比較例 2	98.4	71.3	3.96	D	測定不可	—	D
比較例 3	98.8	70.3	4.04	C	4.42	A	C
実施例 8	96.3	59.1	4.05	B	4.58	B	B
比較例 4	96.4	61.2	4.07	B	5.00	D	D
実施例 9	96.1	63.8	4.05	B	4.43	A	B
比較例 5	95.0	59.2	4.02	C	4.39	A	C



[0076]

[Effect of the Invention] The lithium secondary battery using the nonaqueous electrolyte for lithium secondary batteries of this invention has high charge-and-discharge effectiveness, is excellent in a capacity maintenance property, and is excellent in the cell property and safety in a large temperature requirement, and is a high energy consistency.

---

[Translation done.]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-317803

(P2003-317803A)

(43) 公開日 平成15年11月7日 (2003.11.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 4 H 0 0 6

C 0 7 C 25/13

C 0 7 C 25/13

5 H 0 2 9

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

C 5 H 0 5 0

D

4/38

4/38

Z

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-41853 (P2003-41853)

(22) 出願日 平成15年2月19日 (2003.2.19)

(31) 優先権主張番号 特願2002-43703 (P2002-43703)

(32) 優先日 平成14年2月20日 (2002.2.20)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 佐々木 幸夫

神奈川県秦野市南矢名1130-72

(72) 発明者 竹原 雅裕

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

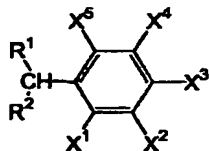
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電効率が高く、容量維持特性に優れ、広い温度範囲における電池特性及び安全性に優れた高エネルギー密度のリチウム二次電池及びこれに用いる非水系電解液を提供する。

【解決手段】 リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液であって、非水系電解液が下記 (I) 式で表される化合物を含有することを特徴とする非水系電解液。

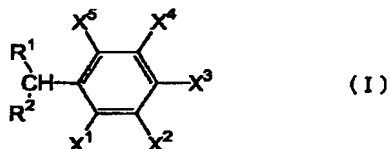


(I)

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液であって、非水溶媒が下記 (I) 式で表される含フッ素有機化合物を含有することを特徴とする非水系電解液。

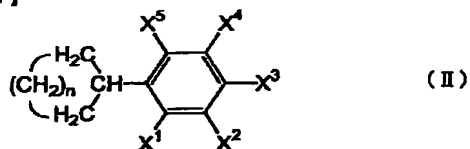
## 【化 1】



(式中、 $X^1 \sim X^5$  はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、互いに結合して置換基を有していてもよい炭素環を形成する。ただし、(I) 式で表される化合物は、少なくとも 1 つのフッ素原子を含むものとする。)

【請求項 2】 含フッ素有機化合物が、下記 (II) 式で表されるものであることを特徴とする、請求項 1 に記載の非水系電解液。

## 【化 2】



(式中、 $X^1 \sim X^5$  は前記と同義であり、 $n$  は 2 ～ 10 の整数を表す。但し、シクロアルカン環には置換基が結合していてもよい。またベンゼン環及びシクロアルカン環の水素原子の少なくとも一つはフッ素原子で置換されている。)

【請求項 3】 含フッ素有機化合物が、水素原子の少なくとも一つがフッ素原子で置換されたシクロヘキシルベンゼンであることを特徴とする、請求項 2 に記載の非水系電解液。

【請求項 4】  $X^1 \sim X^5$  の少なくとも一つがフッ素原子であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 5】 非水溶媒が、含フッ素有機化合物を 0.1 ～ 10 重量% 含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 6】 非水溶媒が、環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カーボネート、カルボン酸エステル及び鎖状エーテルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機溶媒を含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 7】 非水溶媒の 70 容量% 以上が、総炭素数 3 ～ 9 のラクトン化合物、総炭素数 3 ～ 9 の環状カーボネート、総炭素数 3 ～ 9 の鎖状カーボネート、総炭素数 3 ～ 9 の鎖状エーテル及び総炭素数 3 ～ 9 の鎖状カルボ

ン酸エステルからなる群から選ばれる溶媒であり、かつ、非水溶媒の 20 容量% 以上が総炭素数 3 ～ 9 のラクトン化合物及び総炭素数 3 ～ 9 の環状カーボネートからなる群から選ばれる溶媒であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 8】 ラクトン化合物が、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン及び  $\delta$ -バレロラクトンからなる群から選ばれ、環状カーボネートが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートからなる群から選ばれ、かつ、鎖状カーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートからなる群から選ばれることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載の非水系電解液。

【請求項 9】 非水溶媒が、不飽和環状カーボネート、アルケニル基含有飽和環状カーボネート、アリール基含有飽和環状カーボネート、環状サルファイト、環状スルホン及び環状カルボン酸無水物からなる群から選ばれる化合物を含有することを特徴とする、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 10】 リチウム塩として、 $LiBF_4$  及び  $LiPF_6$  からなる群から選ばれる化合物を、電解液中の総リチウム塩の 5 ～ 100 mol% となるように含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液。

【請求項 11】 金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液とを備えた非水系二次電池において、非水系電解液が請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の非水系電解液であることを特徴とするリチウム非水系電解液を用いた二次電池。

【請求項 12】 負極が、X 線回折における格子面 (002) 面の  $d$  値が 0.335 ～ 0.34 nm の炭素材料を含有するものであることを特徴とする、請求項 11 に記載のリチウム非水系電解液を用いた二次電池。

【請求項 13】 負極が、Si、Sn、Ge 及び Al からなる群から選ばれる元素を含有するものであることを特徴とする、請求項 11 又は 12 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 14】 負極が、Sn、Si 及び Al からなる群から選ばれる金属の酸化物及びリチウム合金からなる群から選ばれるものを含むものであることを特徴とする、請求項 11 ～ 13 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 15】 正極が、リチウム遷移金属複合酸化物を含むものであることを特徴とする、請求項 11 ～ 14 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 16】 正極が、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物及びリチウムマンガン酸化物から

選ばれるリチウム遷移金属複合酸化物を含むものであることを特徴とする、請求項11～15のいずれか1項に記載のリチウム二次電池。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池に関する。詳しくは本発明は、電池特性を低下させることなく、過充電の進行を停止する機能の付与された、安全性に優れた高エネルギー密度のリチウム二次電池及びそれを与える非水系電解液に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池の開発が以前にもまして望まれており、また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望されている。リチウム二次電池用の非水系電解液としては、例えば、炭酸エステル、カルボン酸エステル、エーテル、ラクトン等を主体とする非水系溶媒にリチウム塩を溶解した電解液が用いられている。これらの非水系溶媒は、誘電率が高く、酸化電位が高い為に電池使用時の安定性にも優れる等の電池特性上優れた溶媒である。

##### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】一方、上記のような非水系溶媒を用いた電解液は、非水系溶媒の高い安定性の為に高い電圧での使用が可能であるので、逆に充電時に所定の上限電圧以上の電圧になる、いわゆる過充電現象が問題となりやすい。過充電になると、電池の変形や発熱だけでなく、甚だしい場合には、発火、破裂等の現象をも招きうるので、過充電時の二次電池の安全性を向上させることは重要なことである。

【0004】特に、リチウム二次電池の正極活物質として、重量当たりの容量が大きいことから、層状構造を有する、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム等のリチウム遷移金属酸化物が用いられているが、これらの化合物は過充電状態において、リチウムイオンが殆ど脱離した状態になり、不安定になって、電解液との急激な発熱反応を起こしたり、負極上にリチウム金属を析出させたりすることがあるので、過充電時の安全性は非常に重要である。

【0005】過充電時の安全性を向上させる試みとして、電解液中に電池の上限電圧値以上の酸化電位を有する化合物を過充電防止剤として添加して、電流を遮断する方法が知られている。電池の上限電圧値以下で反応を起こす化合物を用いると、通常の電池動作時に電池の劣化を加速し、また、電池の上限電圧をはるかに上回る電圧で著しく反応を起こす化合物を用いると、過充電防止効果が発現しなくなる為、適切な電圧で反応する化合物を選択することが重要となる。

【0006】一般的に、芳香族化合物は、酸化反応によ

って重合することが知られている。中でも、ビフェニル等の多環式芳香族化合物や、シクロヘキシルベンゼン等の3級炭素を持つアルキル基、とりわけ飽和シクロアルキル基で置換された芳香族化合物を電解液中に添加すると、過充電状態となった際にはこれら化合物が追従して酸化重合し活物質表面に高抵抗の皮膜を形成することによって過充電電流を抑制し、その結果として電池が危険な状態に至る前に過充電の進行を止めることができ、一定の効果を上げることが知られている（例えば、特許文献1及び2、非特許文献1参照）。

【0007】しかしながら、これらの化合物は、通常の充放電時や、高温保存時等の条件下においても、わずかつ酸化反応が進行してしまう為、電池の性能を低下させるという問題がある。一方、ハロゲン元素、特にフッ素を含む有機化合物を非水系溶媒に含有させることが、電池の安全性向上に利用されている。

【0008】例えば、フッ素原子を含む芳香族化合物は、何らかの理由で電解液と電極間の反応が起こった際の発熱速度を下げる効果があることが知られている（例えば、特許文献3参照）。また、置換基にハロゲンとアルキル基またはアルコキシ基を持つ芳香族化合物は、それ自身が、安定に酸化還元を繰り返す事で過充電電流を消費するレドックスシャトル効果がある事が知られており、電池の過充電時に発生するジュール熱によって熱反応で重合を起こす効果とあわせ、過充電の進行を止めることが知られている（例えば、特許文献4参照）。

【0009】しかしながら、従来提案されているこれらの過充電防止法は、未だ満足すべきものではなく、更なる改良が望まれている。

##### 【0010】

【特許文献1】特開平9-106835号公報

【特許文献2】特開2001-15155号公報

【特許文献3】特開平9-50822号公報

【特許文献4】特開平11-329496号公報

【非特許文献1】S. Tobishima, et al., *Electrochemistry*, 2002年、70巻、p. 875

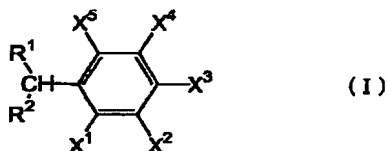
##### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、有機化合物にハロゲン原子、特にフッ素原子を導入すると、耐酸化性を向上させる効果があることに着目し鋭意検討を重ねた結果、非水系電解液に特定の含フッ素有機化合物を含有させることにより、過充電状態となった際にはこれらの化合物が追従して酸化重合し、活物質表面に高抵抗の皮膜を形成すること、そしてこの皮膜が過充電電流を抑制し、その結果として電池が危険な状態に至る前に過充電の進行を止める事ができ、かつ通常の充放電時や高温保存時等の条件下における電池の性能低下を許容範囲に収めることができることを見出して本発明を完成するに至った。

【0012】即ち本発明の要旨は、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液であって、非水溶媒が下記 (I) 式で表される化合物を含有することを特徴とする非水系電解液に存する。

【0013】

【化3】



【0014】(式中、 $X^1 \sim X^6$  はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、互いに結合して置換基を有していてもよい炭素環を形成する。ただし、(I) 式で表される化合物中は、少なくとも1つのフッ素原子を含むものとする。) また本発明の他の要旨は、金属リチウム、リチウム合金又はリチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む負極と、リチウムを吸蔵及び放出することが可能な材料を含む正極と、リチウム塩が非水溶媒に溶解されてなる非水系電解液とを備えたリチウム二次電池において、非水溶媒が

(I) 式で表される化合物を含有するものであることを特徴とするリチウム二次電池に存する。

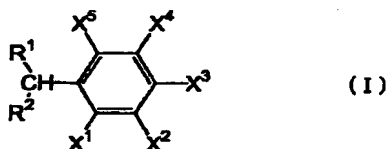
【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。本発明に係る非水系電解液は、下記

(I) 式で表される化合物を含む非水溶媒に、リチウム塩が溶解されているものである。

【0016】

【化4】



【0017】(式中、 $X^1 \sim X^6$  はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、互いに結合して置換基を有していてもよい炭素環を形成する。ただし、(I) 式で表される化合物中は、少なくとも1つのフッ素原子を含むものとする。) 非水溶媒としては、例えば環状カーボネート、鎖状カーボネート、ラクトン化合物 (環状カルボン酸エステル)、鎖状カルボン酸エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、含硫黄有機溶媒等が挙げられる。

【0018】これらの溶媒は単独で用いても、二種類以上混合して用いても良い。これらの中で、総炭素数がそれぞれ3～9の環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル及び鎖状エー

テルから選ばれる溶媒が好ましく、特に総炭素数がそれぞれ3～9の環状カーボネート及び鎖状カーボネートから選ばれる溶媒をそれぞれ一種以上含むことが望ましい。

【0019】総炭素数がそれぞれ3～9である環状カーボネート、ラクトン化合物、鎖状カーボネート、鎖状カルボン酸エステル、鎖状エーテル類の具体例としては、以下のようなものが挙げられる。総炭素数が3～9の環状カーボネート：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート等が挙げられる。これらの中で、エチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートがより好ましい。

【0020】総炭素数が3～9のラクトン化合物： $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\gamma$ -カプロラクトン、 $\delta$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等を挙げることができ、これらの中で、 $\gamma$ -ブチロラクトンがより好ましい。総炭素数が3～9の鎖状カーボネート：ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ- $n$ -プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、 $n$ -プロピルイソプロピルカーボネート、ジ- $n$ -ブチルカーボネート、ジイソブチルカーボネート、ジ- $t$ -ブチルカーボネート、 $n$ -ブチルイソブチルカーボネート、 $n$ -ブチル- $t$ -ブチルカーボネート、イソブチル- $t$ -ブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $n$ -ブチルメチルカーボネート、イソブチルメチルカーボネート、 $t$ -ブチルメチルカーボネート、エチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $n$ -ブチルエチルカーボネート、イソブチルエチルカーボネート、 $t$ -ブチルエチルカーボネート、 $n$ -ブチル- $n$ -プロピルカーボネート、イソブチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $t$ -ブチル- $n$ -プロピルカーボネート、 $n$ -ブチルイソプロピルカーボネート、イソブチルイソプロピルカーボネート、 $t$ -ブチルイソプロピルカーボネート等を挙げることができる。これらの中で、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はエチルメチルカーボネートがより好ましい。

【0021】総炭素数3～9のカルボン酸エステル：酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸- $n$ -プロピル、酢酸-イソプロピル、酢酸- $n$ -ブチル、酢酸イソブチル、酢酸- $t$ -ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸- $n$ -プロピル、プロピオン酸-イソプロピル、プロピオン酸- $n$ -ブチル、プロピオン酸-イソブチル、プロピオン酸- $t$ -ブチル等を挙げることができる。これらの中で、酢酸エチル、プロピオン酸メチル又はプロピオン酸エチルがより好ましい。

【0022】総炭素数3～6の鎖状エーテル：ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシメタン、エトキシメト

キシエタン等を挙げることができる。これらの中で、ジメトキシエタン又はジエトキシエタンがより好ましい。これらの溶媒は、通常、非水溶媒の0.1~99.9重量%、好ましくは50~95重量%を占めるように用いられる。

【0023】非水系電解液に求められる電解質の溶解性、電気伝導率、粘度、耐酸化還元性等の諸特性を考慮すると、非水溶媒の70容量%以上が総炭素数3~9のラクトン化合物、総炭素数3~9の環状カーボネート、総炭素数3~9の鎖状カーボネート、総炭素数3~9の鎖状エーテル及び総炭素数3~9の鎖状カルボン酸エステルからなる群から選ばれる溶媒であり、かつ非水溶媒の20容量%以上が総炭素数3~9のラクトン化合物及び総炭素数3~9の環状カーボネートからなる群から選ばれる溶媒であることが望ましい。

【0024】本発明に係る非水系電解液の溶質としては、リチウム塩が用いられる。リチウム塩は、支持電解質として使用し得るものであれば、任意のものが挙げられる。その具体例として、例えば次のようなものが挙げられる。

(1) 無機リチウム塩:  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAlF}_4$ 等の無機フッ化物塩、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBrO}_4$ 、 $\text{LiIO}_4$ 等の過ハロゲン酸塩。

(2) 有機リチウム塩:  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 等の有機スルホン酸塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸イミド塩、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルキルスルホン酸メチド塩、 $\text{LiPF}(\text{CF}_3)_5$ 、 $\text{LiPF}_2(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiPF}_6(\text{n-C}_3\text{F}_7)_5$ 、 $\text{LiPF}_7(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiPF}_8(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiPF}_9(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_5$ 、 $\text{LiPF}_{10}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiPF}_{11}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiB}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{n-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{n-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{n-C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiB}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_4$ 、 $\text{LiBF}(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_3$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)$ 等の、無機フッ化物塩のフッ素原子の一部をパーフルオロアルキル基で置換した塩、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{COO})_4$ 、 $\text{LiB}(\text{OCOCF}_2\text{COO})_2$ 、 $\text{LiB}(\text{OCOC}_2\text{F}_4\text{COO})_2$ 等のリチウムテトラキス(パーフルオロカルボキシレート)ボレート塩、等の含フッ素有機リチウム塩が挙げられる。これらの中、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5$

$\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_4$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 又は $\text{LiB}(\text{OCOCF}_2\text{COO})_2$ が好ましく、 $\text{LiPF}_6$ 又は $\text{LiBF}_4$ がより好ましい。特に、非水溶媒がγ-ブチロラクトンを60重量%以上含む場合には、 $\text{LiBF}_4$ がリチウム塩全体の50重量%以上であることが好ましい。

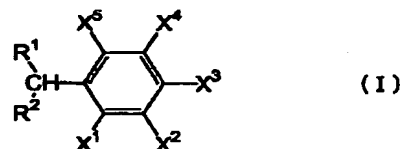
【0025】特に、リチウム塩として、 $\text{LiBF}_4$ 及び $\text{LiPF}_6$ からなる群から選ばれる化合物を、電解液中の総リチウム塩中、通常5mol%以上、好ましくは30mol%以上の割合で含有することが望ましい。リチウム塩として $\text{LiBF}_4$ 及び $\text{LiPF}_6$ からなる群から選ばれる化合物を用いると電気化学的安定性が高く、広い温度範囲で高い電気伝導率をしめす優れた電解液となる。これらの化合物の割合が低すぎると、この性能が不十分となることがある。

【0026】なお、これらの溶質は、単独で使用しても、2種類以上混合して用いても良い。非水系電解液中のリチウム塩の濃度は、0.5mol/リットル以上、3mol/リットル以下であることが望ましい。濃度が低すぎると、絶対的な濃度不足により電解液の電気伝導率が不十分となり、濃度が高すぎると、粘度上昇の為電気伝導率が低下し、また低温でリチウム塩が析出しやすくなる為、電池の性能が低下する傾向がある。好ましいリチウム塩の濃度は、0.6mol/リットル以上、特に好ましくは0.7mol/リットル以上であり、上限は2mol/リットル以下が好ましく、特に好ましくは1.5mol/リットル以下である。

【0027】本発明に係る非水系電解液は、非水溶媒中に下記(I)式で表される化合物を含有することを特徴とする。

【0028】

【化5】



【0029】(式中、 $X^1 \sim X^5$ はそれぞれ独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、互いに結合して置換基を有していてもよい炭素環を形成する。ただし、(I)式で表される化合物中は、少なくとも1つのフッ素原子を含むものとする。)  $R^1$ 及び $R^2$ で表されるアルキル基は、鎖状及び環状のいずれでもよい。鎖状のアルキル基の炭素数は、通常10以下、好ましくは6以下、より好ましくは4以下である。一般的にアルキル基の炭素数が大きくなると、溶解性や反応性が低下したり、同一重量あたりの分子数が減少し、同一重量あたりの効果が低下する。

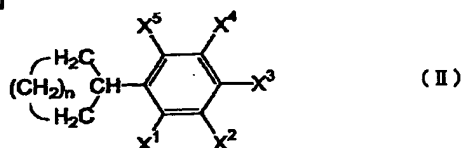
【0030】このような鎖状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等が挙げられ、より好ましいのはメチル基又はエチル基である。環状のアルキル基の炭素数は、好ましくは5以上であり、上限は通常10以下、好ましくは8以下である。炭素数が大きくなると、鎖状アルキル基の場合と同様に溶解性や反応性が低下したり、同一重量あたりの分子数が減少し、同一重量あたりの効果が低下する。

【0031】環状のアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられ、より好ましいのはシクロペンチル基、シクロヘキシル基又はシクロヘプチル基である。 $R^1$ 及び $R^2$ は、互いに結合して炭素環構造を形成することもできる。この環は、通常は下記

(I I) 式で表され、 $R^1$ 及び $R^2$ が結合している3級炭素原子を含め、炭素数は5以上であるのが好ましい。また上限は、通常13以下であり、好ましくは8以下、特に7以下である。環を構成する炭素数が大きくなると、鎖状アルキル基の場合と同様に溶解性や反応性が低下したり、同一重量あたりの分子数が減少し、同一重量あたりの効果が低下する。

【0032】

【化6】



【0033】(式中、 $X^1 \sim X^5$ は前記と同義であり、 $n$ は2~10の整数を表す。但し、シクロアルカン環には置換基が結合していてもよい。またベンゼン環及びシクロアルカン環の水素原子の少なくとも一つはフッ素原子で置換されている。)  $R^1$ 及び $R^2$ が結合して形成される環としては、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環等が挙げられ、より好ましいのはシクロペンタン環、シクロヘキサン環又はシクロヘプタン環である。

【0034】なお $R^1$ 及び $R^2$ が表す鎖状アルキル基や環状アルキル基、並びに $R^1$ 及び $R^2$ で形成される環は、置換基を有していてもよい。置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*i*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等のアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*i*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシ

カルボニル基等のアルコキシカルボニル基；メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、*n*-プロポキシカルボニルオキシ基、*i*-プロポキシカルボニルオキシ基、*n*-ブトキシカルボニルオキシ基、*i*-ブトキシカルボニルオキシ基等のアルコキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。これらの中で、塩素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、メトキシカルボニルオキシ基又はエトキシカルボニルオキシ基がより好ましい。

【0035】(I) 式又は (I I) 式で表される含フッ素有機化合物は、 $X^1 \sim X^5$ の少なくとも1つがフッ素原子を表すものが好ましい。ベンゼン環上にフッ素原子が結合すると、通常の充放電時や高温保存時等の条件下における電池の性能低下を許容範囲におさめることができる。この場合、フッ素原子の数が多すぎると、耐酸化性が大きくなりすぎて過充電防止効果が薄れ、また溶解度の低下をもたらす為、ベンゼン環上のフッ素原子は1個又は2個であるのが好ましく、より好ましくは1個である。

【0036】本発明で非水溶媒に含有させる (I) 式で表される含フッ素有機化合物の $R^1$ 及び $R^2$ は、前述のように鎖状アルキル基や環状アルキル基であってもよいが、 $R^1$ と $R^2$ とが結合して前記の (I I) 式で表される炭素環を形成しているのが好ましい。中でも好ましいのは、水素原子の少なくとも一つがフッ素原子で置換されたシクロヘキシルベンゼン、特に、ベンゼン環の水素原子の少なくとも一つがフッ素で置換されたシクロヘキシルベンゼンである。このものは、通常の充放電時や高温保存時における電池性能の低下がより少ない。

【0037】これら好ましい条件を満たす化合物としては、以下の化合物を挙げることができる。

$R^1$ 及び $R^2$ が互いに結合しない化合物の例：1-*i*-プロピル-2-フルオロベンゼン、1-*i*-プロピル-3-フルオロベンゼン、1-*i*-プロピル-4-フルオロベンゼン、1-*i*-ブチル-2-フルオロベンゼン、1-*i*-ブチル-3-フルオロベンゼン、1-*i*-ブチル-4-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルプロピル)-2-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルプロピル)-3-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルプロピル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルブチル)-2-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルブチル)-3-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルブチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルペンチル)-2-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルペンチル)-3-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルペンチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2', 3'-ジメチルブチル)-2-フルオロベンゼン、1-(2', 3'-ジメチルブチル)-3-フルオロベンゼン



ン、1-(2', 3'-ジメチルブチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルブチル)-2-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルブチル)-3-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルブチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルヘキシル)-2-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルヘキシル)-3-フルオロベンゼン、1-(2'-メチルヘキシル)-4-フルオロベンゼン、1-(2', 3'-ジメチルペンチル)-2-フルオロベンゼン、1-(2', 3'-ジメチルペンチル)-3-フルオロベンゼン、1-(2', 3'-ジメチルペンチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2', 4'-ジメチルペンチル)-2-フルオロベンゼン、1-(2', 4'-ジメチルペンチル)-3-フルオロベンゼン、1-(2', 4'-ジメチルペンチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルペンチル)-2-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルペンチル)-3-フルオロベンゼン、1-(2'-エチルペンチル)-4-フルオロベンゼン、1-(2'-エチル-3'-メチルブチル)-2-フルオロベンゼン、1-(2'-エチル-3'-メチルブチル)-3-フルオロベンゼン、1-(2'-エチル-3'-メチルブチル)-4-フルオロベンゼン、1-(3'-エチル-2'-メチルブチル)-2-フルオロベンゼン、1-(3'-エチル-2'-メチルブチル)-3-フルオロベンゼン、1-(3'-エチル-2'-メチルブチル)-4-フルオロベンゼン等が挙げられる。

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> が互いに結合する化合物の例: 1-シクロペンチル-2-フルオロベンゼン、1-シクロペンチル-3-フルオロベンゼン、1-シクロペンチル-4-フルオロベンゼン、1-シクロペンチル-2, 3-ジフルオロベンゼン、1-シクロペンチル-2, 4-ジフルオロベンゼン、1-シクロペンチル-2, 5-ジフルオロベンゼン、1-シクロペンチル-2, 6-ジフルオロベンゼン、1-シクロペンチル-3, 4-ジフルオロベンゼン、1-シクロペンチル-3, 5-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-3-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-2, 3-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-2, 4-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-2, 5-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-2, 6-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-3, 4-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-3, 5-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-2-フルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-3-フルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-4-フルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-2, 3-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-2, 4-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-2, 5-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-2, 6-ジフルオロベンゼン

ン、1-シクロヘプチル-3, 4-ジフルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-3, 5-ジフルオロベンゼン等が挙げられる。

【0038】 これらの中でも、1-シクロペンチル-2-フルオロベンゼン、1-シクロペンチル-3-フルオロベンゼン、1-シクロペンチル-4-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-3-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-2-フルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-3-フルオロベンゼン、1-シクロヘプチル-4-フルオロベンゼンが好ましく、1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-3-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンがさらに好ましい。

【0039】含フッ素有機化合物は、単独でも、2種類以上を併用してもよい。これらの化合物は、非水系電解液中の存在量が少なすぎると、過充電防止効果が十分に発現しないが、逆に余りに多すぎると電池特性に悪影響を及ぼすことがある。従って非水溶媒中の合計存在量は、通常0.1重量%以上、好ましくは0.5重量%以上であり、上限は通常10重量%、好ましくは5重量%である。

【0040】含フッ素有機化合物は、3級炭素を有するアルキル基を置換基とし、かつ、フッ素を有すること  
で、フッ素を有していない化合物と比較して、耐酸化性を向上させることが出来、かつその向上効果が、過充電防止効果を持つ電圧範囲内に収まっている為、3級炭素を有するアルキル基を置換基とするが、フッ素を有していない化合物と同様に、過充電状態となった際に追従して酸化重合し活物質表面に高抵抗の皮膜を形成することによって過充電電流を抑制し、その結果として電池が危険な状態に至る前に過充電の進行を止める事ができる上に、通常の充放電時や高温保存時等の条件下における電池の性能低下を許容範囲に収めることができる。また、フッ素を有していても、3級炭素を有していないアルキル基を置換基に持つものは、過充電防止機能、すなわち過充電状態になった際にこれらの化合物が追従して酸化重合し、活物質表面に高抵抗の皮膜を形成して過充電電流を抑制し、電池が危険な状態に至る前に過充電の進行を抑制する効果が一不十分であることから、本発明における含フッ素有機化合物の使用は工業的に極めて有利である。

【0041】なお、本発明で用いられる含フッ素有機化合物は、対応するフッ素原子を有していない化合物にフッ素ガスを反応させることにより合成できるほか、J. Organometallic Chem., 118, 349 (1976)、J. Chem. Soc., 518 (1963)、Org. Synth., II, 151 (1943)等に記載の方法、又はこれに準じた方法により合成することができる。本発明に係る非水系電解液には、更に、公知の皮膜生成剤、

過充電防止剤、脱水剤、脱酸剤等を添加することができる。皮膜生成剤としては、ビニレンカーボネート等の不飽和環状カーボネート；ビニルエチレンカーボネート等のアルケニル基を有する飽和環状カーボネート；フェニルエチレンカーボネート等のアリール基を有する飽和環状カーボネート；エチレンサルファイト等の環状サルファイト；プロパンスルトン等の環状スルトン；無水コハク酸、無水マロン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等の環状カルボン酸無水物等が挙げられ、これらの1種又は2種以上の化合物を用いることができる。このような皮膜生成剤を含有していると、容量維持特性及びサイクル特性がより良好となる。皮膜生成剤は、非水溶媒中に、0.1～5重量%となるように添加されるのが好ましい。

【0042】また、例えば特開平8-203560号、特開平7-302614号、特開平9-50822号、特開平8-273700号、特開平9-17447号の各公報等に記載されているベンゼン誘導体；特開平9-106835号、特開平9-171840号、特開平10-321258号、特開平7-302614号、特開平11-162512号、特許第2939469号、特許第2963898号の各公報等に記載されているビフェニル及びその誘導体；特開平9-45369号、特開平10-321258号の各公報等に記載されているピロール誘導体；特開平7-320778号、特開平7-302614号の各公報等に記載されているアニリン誘導体等の芳香族化合物；特許第2983205号公報等に記載されているエーテル系化合物；特開2001-15158号公報等に記載されている化合物などの過充電防止剤との組み合わせにより、電池の設計上より好ましい過充電防止効果が期待できる場合もある。

【0043】これら過充電防止剤や過充電効果の調整剤は、その合計含有量が非水溶媒中に0.1～10重量%となるように添加されるのが好ましく、0.1～5重量%となるように添加されるのがより好ましい。本発明に係るリチウム二次電池を構成する負極の材料としては、金属リチウムまたは、リチウムを吸蔵及び放出し得るものであれば特に限定されないが、リチウムを吸蔵及び放出し得るものが好ましい。その具体例としては、例えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等の炭素材料；金属酸化物材料；更には種々のリチウム合金が挙げられる。

【0044】これらの内、好ましいのは炭素材料、中でも種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛及び精製天然黒鉛、又はこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施したものである。これらの炭素材料は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002)面のd値(層間距離)が0.335～0.34nmであるものが好ましく、より好ましくは0.335～0.337nmである。これら炭素材料

は、灰分が1重量%以下であるものが好ましく、より好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下のものである。また学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)が30nm以上であることが好ましい。結晶子サイズ(Lc)は、50nm以上の方がより好ましく、100nm以上であるものが最も好ましい。また、メジアン径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、通常1μm以上、好ましくは3μm以上、より好ましくは5μm以上、更に好ましくは7μm以上であり、上限は通常100μm以下、好ましくは50μm以下、より好ましくは40μm以下、更に好ましくは30μm以下である。また、BET法比表面積は、0.5m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは0.7m<sup>2</sup>/g以上より好ましくは1.0m<sup>2</sup>/g以上、更に好ましくは1.5m<sup>2</sup>/gであり、通常25.0m<sup>2</sup>/g以下であり、好ましくは20.0m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは15.0m<sup>2</sup>/g以下、更に好ましくは10.0m<sup>2</sup>/g以下である。また、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において1580～1620cm<sup>-1</sup>の範囲にピークP<sub>1</sub>(ピーク強度I<sub>1</sub>)及び1350～1370cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP<sub>2</sub>(ピーク強度I<sub>2</sub>)を有し、その強度比R=I<sub>2</sub>/I<sub>1</sub>が0～0.5であるものが好ましい。1580～1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークの半値幅は26cm<sup>-1</sup>以下であるものが好ましく、更には25cm<sup>-1</sup>以下がより好ましい。

【0045】またこれらの炭素材料に、リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物を混合して用いることもできる。リチウムを吸蔵及び放出可能な金属化合物としては、Ag、Zn、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、P、Sb、Bi、Cu、Ni、Sr、Ba等の金属を含有する化合物が挙げられ、これらの金属は単体、酸化物、リチウムとの合金などとして用いられる。本発明においては、Si、Sn、Ge及びAlから選ばれる元素を含有するものが好ましく、Sn、Si及びAlから選ばれる金属の酸化物又はリチウム合金がより好ましい。

【0046】これらの負極材料は、単独で使用しても、2種類以上混合して用いても良い。これらの負極材料を用いて負極を製造する方法は特に限定されない。例えば、負極材料に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより負極を製造することができる。また、該負極材料に結着剤や導電材などを加えたものをそのままロール成形してシート電極としたり、圧縮成形によりペレット電極としたり、蒸着・スパッタ・メッキ等の手法で集電体上に負極材料の薄膜形成をすることもできる。

【0047】電極製造の際に用いられる結着剤、増粘剤、導電材としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液などに対して安定な材料であれば、特に限定されな

い。その具体例としては、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。また増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。導電材としては、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料が挙げられる。

【0048】負極用集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、これらの中で薄膜に加工しやすいという点と価格の点から銅箔が好ましい。本発明に係るリチウム電池を構成する正極の材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料等のリチウムを吸蔵及び放出可能な材料を使用することができる。

【0049】正極の製造方法については、特に限定されず、上記の負極の製造方法に準じて製造することができる。また、その形状については、負極と同じく正極材料に必要な応じて結着剤、導電材、溶媒等を加えて混合後、集電体の基板に塗布してシート電極としたり、プレス成形を施してペレット電極とすることができる。正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属またはその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウムまたはその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。

【0050】本発明に係るリチウム電池に使用するセパレーターの材質や形状については、特に限定されない。但し、電解液に対して安定で、保液性の優れた材料の中から選ぶのが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン原料とする多孔性シートまたは不織布等を用いるのが好ましい。上述の負極、正極及び非水系電解液を用いて本発明に係るリチウム二次電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている方法の中から適宜選択することができる。

【0051】また、電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンドertype、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンドertype、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

#### 【0052】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

【フッ素化シクロヘキシルベンゼンの製造例. 1】容量200mlのPFA（パーフルオロアルコキシアルカン

樹脂；テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの共重合体）製の3つ口丸底フラスコに攪拌翼を取り付け、80ml（0.5mol）のシクロヘキシルベンゼンと、重合物を溶解させる為の10mlのアセトニトリルとを入れ、10℃の水浴に浸した。雰囲気（窒素）を30分間窒素ガスにて置換した後、窒素ガスにて約30%に希釈したフッ素ガスを、約0.1mol/時の速度で、20時間導入したところ、反応液には1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼン（収率約30%）、1-シクロヘキシル-3-フルオロベンゼン（収率約5%）及び1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼン（収率約13%）の3種類のシクロヘキシルモノフルオロベンゼン、この他に5種のジフルオロシクロヘキシルベンゼンが含まれていた。反応液を炭酸水素ナトリウム水溶液/1、2-ジクロロエタン系で抽出し、有機層を水洗した後、吸着剤で脱水処理後、1、2-ジクロロエタンを留去し、減圧蒸留にて各成分を分離した。

【0053】【フッ素化シクロヘキシルベンゼンの製造例. 2】ヨードベンゼンの代わりに、m-またはp-フルオロヨードベンゼンを用いた以外は、J. Organometallic Chem., 118, 349 (1976)に記載のシクロヘキシルベンゼンの製造法に準じて行い、1-シクロヘキシル-3-フルオロベンゼン及び1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンを得た。

【0054】【フッ素化シクロヘキシルベンゼンの製造例. 3】J. Chem. Soc., 518 (1963)及びOrg. Synth., II, 151 (1943)に記載の方法で得た混合物のシクロヘキシルフルオロベンゼンを、精密蒸留により単離精製し、1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼン及び1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンを3:7の混合物で得た。さらにこれを精密蒸留して、それぞれを分離した。

【0055】（正極の作製）正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>（日本化学工業社製、C5）85重量%にカーボンブラック（電気化学工業社製、商品名デンカブラック）6重量%、ポリフッ化ビニリデン（呉羽化学社製、商品名KF-1000）9重量%を加え混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散し、スラリー状としたものを正極集電体である厚さ20μmのアルミニウム箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて正極とした。

【0056】（負極の作成）X線回折における格子面（002面）のd値が0.336nm、晶子サイズ（Lc）が264nm、灰分が0.04重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が17μm、BET法比表面積が8.9m<sup>2</sup>/g、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析における1580~1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP<sub>1</sub>（ピーク強度I<sub>1</sub>）及び1350~1370cm<sup>-1</sup>の範囲のピークP<sub>2</sub>（ピーク強度I<sub>2</sub>）の強度比R=I<sub>2</sub>/I<sub>1</sub>が0.15、1580~1620cm<sup>-1</sup>の範囲のピークの半値幅が22.2cm<sup>-1</sup>で

ある人造黒鉛粉末（ティムカル社製、商品名KS-44）94重量%に蒸留水で分散させたスチレン-ブタジエンゴム（SBR）（日本ゼオン社製、商品名BM400B）を固形分で6重量%となるように加え、ディスペンサーで混合し、スラリー状としたものを負極集電体である厚さ18 $\mu$ mの銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて電極を作製し負極として用いた。

【0057】（コイン型セルの作製）上記の正極および負極、各実施例および各比較例に記載の電解液を用いて、正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレーターを介して負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガスケットを介してかきしめて密封し、コイン型セルを作製した。

【0058】（コイン型セルの評価）25℃において、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧2.5V、0.5mA定電流で充放電試験を行った。2サイクル目の放電容量を2サイクル目の充電容量で割った値を2サイクル目充放電効率とした。4サイクル後に同一条件にて充電したのち、充電状態で85℃で72時間保存した後、放電させ、4サイクル後の保存後の放電容量を4サイクル目の充電容量で割った値を保存特性とした。

【0059】また、25℃において、充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0V、0.5mA定電流で5サイクル充放電試験を行った後、充電終止電圧4.2V、0.5mA定電流で充電を行い、85℃で72時間保存後の電池電圧を測定し、これを保存後電圧とした。4.2V以下で4.2Vに近い値が好ましいことから、4.10V以上をA、4.05V以上4.10V未満をB、4.00V以上4.05V未満をC、4.00V未満をDと判定した。

【0060】また、満充電状態から、さらに5mAの充電電流を流して、通常の満充電時の容量を100%として、合計で170%分の電気量が流れた所（充電深度170%）まで過充電を行い、その時の電圧を測定して、これを過充電後電圧とした。4.2V以上でより4.2Vに近い方が好ましいことから、4.50V未満をA、4.50V以上4.60V未満をB、4.60V以上4.70V未満をC、4.70V以上をDと判定した。

#### 【0061】実施例1

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを重量比で1:1に混合した溶媒に乾燥アルゴン雰囲気下で十分に乾燥を行ったヘキサフルオロリン酸リチウム（LiPF<sub>6</sub>）を溶質として1モル/リットルの割合で溶解し、更に1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼンを2重量%の割合で溶解し、さらに負極皮膜生成剤としてビニレンカーボネートを2重量%の割合で溶解して電解液を調製し、上記の方法にてコイン型セルを作製し、初期充放電効率、保存特性、過充電特性等に関し、評価を

行なった。

#### 【0062】実施例2

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを重量比で1:1に混合した溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解し、更に1-シクロヘキシル-3-フルオロベンゼンとビニレンカーボネートとをそれぞれ電解液に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 10 【0063】実施例3

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを重量比で1:1に混合した溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解し、更に1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンとビニレンカーボネートとをそれぞれ電解液に対して2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0064】実施例4

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解し、更に1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-3-フルオロベンゼン及び1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンの8:1:3の比率の混合物とビニレンカーボネートとをそれぞれ電解液に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0065】実施例5

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解し、更に1-シクロヘキシル-3-フルオロベンゼンを痕跡量含む1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼンと1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンの3:7の比率の混合物とビニレンカーボネートとをそれぞれ電解液に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0066】実施例6

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解し、更に1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼン、1-シクロヘキシル-3-フルオロベンゼン及び1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンの8:1:3の比率の混合物0.5重量%とシクロヘキシルベンゼン1.5重量%とビニレンカーボネート2重量%とをそれぞれ電解液に対しての割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0067】実施例7

50 エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを重量

比で1:1に混合した溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解し、1-シクロヘキシル-3-フルオロベンゼンを痕跡量含む1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼンと1-シクロヘキシル-4-フルオロベンゼンの3:7の比率の混合物1重量%とシクロヘキシルベンゼン1重量%とビニレンカーボネート2重量%とをそれぞれ電解液に対しての割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0068】比較例1

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを重量比で1:1に混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解し、ビニレンカーボネートを電解液に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0069】比較例2

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを重量比で1:1に混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解し、ビフェニルとビニレンカーボネートを電解液に対しそれぞれ2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0070】比較例3

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒に、LiPF<sub>6</sub>を1モル/リットルの割合で溶解し、シクロヘキシルベンゼンとビニレンカーボネートとを電解液に対しそれぞれ2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0071】実施例8

\*30

	2サイクル目充 放電効率 (%)	85℃72時間放電後 保存特性 (%)	保存後電圧 (V)	判定	過充電後 電圧 (V)	判定	総合判定
実施例1	99.3	78.1	4.11	A	4.46	A	A
実施例2	99.2	79.0	4.09	B	4.54	B	B
実施例3	99.3	80.3	4.10	A	4.49	A	A
実施例4	99.2	78.3	4.09	B	4.54	B	B
実施例5	99.3	79.6	4.10	A	4.48	A	A
実施例6	99.0	75.7	4.08	B	4.49	A	B
実施例7	99.1	77.3	4.06	B	4.45	A	B
比較例1	99.4	82.2	4.15	A	5.01	D	D
比較例2	98.4	71.3	3.96	D	測定不可	—	D
比較例3	98.8	70.3	4.04	C	4.42	A	C
実施例8	96.3	59.1	4.05	B	4.58	B	B
比較例4	96.4	61.2	4.07	B	5.00	D	D
実施例9	96.1	63.8	4.05	B	4.43	A	B
比較例5	95.0	59.2	4.02	C	4.39	A	C

#### 【0076】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池用非水系電解液を用いたリチウム二次電池は、充放電効率が高く、容

\*エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを重量比で1:1に混合した溶媒にテトラフルオロホウ酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)を1モル/リットルの割合で溶解し、更に1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼンとビニレンカーボネートとをそれぞれ電解液に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0072】比較例4

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを重量比で1:1に混合した溶媒に、LiBF<sub>4</sub>を1モル/リットルの割合で溶解し、ビニレンカーボネートを電解液に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0073】実施例9

γ-ブチロラクトンを溶媒として用い、LiPF<sub>6</sub>とLiBF<sub>4</sub>をそれぞれ0.5モル/リットルの割合で溶解し、更に1-シクロヘキシル-2-フルオロベンゼンとビニレンカーボネートとをそれぞれ電解液に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。

#### 【0074】比較例5

γ-ブチロラクトンを溶媒として用い、LiPF<sub>6</sub>とLiBF<sub>4</sub>をそれぞれ0.5モル/リットルの割合で溶解し、更にシクロヘキシルベンゼンとビニレンカーボネートとをそれぞれ電解液に対し2重量%の割合で溶解して調製した電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして評価を行なった。これらの評価結果を表1に示す。

#### 【0075】

#### 【表1】

量維持特性に優れ、広い温度範囲における電池特性及び安全性に優れ、かつ高エネルギー密度である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

H O 1 M 4/48  
4/58H O 1 M 4/48  
4/58

(72) 発明者 宇恵 誠

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号  
三菱化学株式会社内

F ターム (参考) 4H006 AA03 AB91 EA33

5H029 AJ02 AJ03 AJ04 AJ05 AJ12  
AK02 AL02 AL07 AL12 AM03  
AM05 AM07 BJ03 DJ16 DJ17  
HJ07 HJ135H050 AA02 AA03 AA07 AA08 AA09  
AA15 BA17 CA08 CA09 CB02  
CB08 CB12 FA17 FA19 HA07  
HA13